



321256

- 7 FEB 1966

P-30875

CP/529

- 7 FEB 1966

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 29 de diciembre de 1965, con el número 321256

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SIMON-CARVES LIMITED, entidad británica, establecida en Cheadle Heath, Stockport, Cheshire, Inglaterra, por:

"UN METODO DE SEPARACION DE TRIOXIDO DE ARSENICO DE UN GAS"

=====

Esta invención se refiere a mejoras en la obtención de trióxido de arsénico, o en relación con el mismo.

En ciertos procedimientos inductriales se lleva a cabo la separación y recuperación de trióxido de arsénico a partir de gases.

5 En la fabricación de ácido sulfúrico a partir de piritas arsenicales por ejemplo, las piritas se tuestan para producir un gas que contiene dióxido de azufre, que se hace pasar a una instalación de contacto para la
10 producción de ácido sulfúrico. Antes de hacer pasar el gas



30253
a la instalación de contacto; es deseable separar del mismo el trióxido de arsénico.

5 Es un objeto de la invención proporcionar un método perfeccionado de separar trióxido de arsénico a partir de un gas.

10 El trióxido de arsenico puede separarse de un gas por absorción en ácido sulfúrico. La solubilidad del trióxido de arsénico en ácido sulfúrico a una temperatura dada disminuye inicialmente al aumentar la concentración del ácido sulfúrico, hasta que alcanza un mínimo a una concentración del ácido de entre aproximadamente 45° Baumé y aproximadamente 55° Baumé; después aumenta rápidamente hasta un máximo a aproximadamente 60° Baumé, después de lo cual cae de nuevo rápidamente.

15 La invención proporciona un método de separar trióxido de arsénico a partir de un gas, que comprende las operaciones de absorber el trióxido de arsénico en ácido sulfúrico caliente de una concentración de aproximadamente 60° Baumé, enfriar y diluir simultáneamente la disolución procedente de la operación de absorción para precipitar el trióxido de arsénico, y separar de sus aguas madres el trióxido de arsénico precipitado.

25 La invención proporciona también un método de separar trióxido de arsénico de un gas, que comprende las operaciones de absorber el trióxido de arsénico en ácido sulfúrico caliente de una concentración de aproximadamente 60° Baumé, diluir y enfriar la disolución procedente de la operación de absorción para precipitar el trióxido de arsénico, llevándose a cabo el enfriamiento por contacto directo con un medio refrigerante, y separar de sus aguas madres

321250

-7F



el trióxido de arsénico precipitado.

La invención proporciona también un método de separar trióxido de arsénico de un gas, que comprende las operaciones de absorber el trióxido de arsénico en ácido sulfúrico caliente de una concentración de aproximadamente 60° Baumé, poner en contacto directamente con hielo la disolución procedente de la operación de absorción para enfriar y simultáneamente diluir la disolución, para precipitar así el trióxido de arsénico, y separar de sus aguas madres el trióxido de arsénico.

En un método tal y como se ha expuesto en el último de los párrafos precedentes, la disolución se añade al hielo preferiblemente, en lugar de el hielo a la disolución.

La invención también proporciona trióxido de arsénico cuando se separa por un método tal y como los expuestos en uno cualquiera de los tres últimos párrafos anteriores, sin contar el anterior a éste.

La absorción del trióxido de arsénico se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura del ácido de entre 85°C y 195°C, la disolución se enfría hasta una temperatura no mayor de 80°C, y se diluye hasta una concentración de entre 30° Baumé y 55° Baumé. Preferiblemente, la cantidad de trióxido de arsénico absorbido es tal que la disolución estaría saturada a una temperatura de entre 5°C y 60°C por debajo de la temperatura del ácido a la que se lleva a cabo la absorción.

Si el gas procede de la tostación de piritas arsenicales, puede contener, por ejemplo, entre 0 y 3% de As_2O_3 en forma de vapor y/o sólido finamente dividido, y



entre 6% y 14% de SO_2 .

La invención proporciona también un procedimiento de producir ácido sulfúrico a partir de piritas arsenicales, que comprende las operaciones de tostar las piritas para producir un gas que contiene entre 6% y 14% de SO_2 y entre 0 y 3% de As_2O_3 , absorber el trióxido de arsénico en el gas procedente de la operación de tostación en ácido sulfúrico de una concentración de aproximadamente 60° Baumé, a una temperatura media del ácido de entre 85°C y 195°C, pulverizar directamente sobre hielo la disolución procedente de la operación de absorción, para enfriar y diluir la disolución hasta una temperatura no mayor de 80°C y una concentración de entre 30° Baumé y 55° Baumé para precipitar así el trióxido de arsénico, separar el trióxido de arsénico de sus aguas madres y hacer pasar el gas procedente de la operación de absorción a un aparato de contacto adaptado para su empleo en la conversión catalítica de SO_2 en SO_3 , y la absorción de SO_3 para formar ácido sulfúrico.

La invención proporciona también ácido sulfúrico cuando es producido por un método tal y como el que se expone en el último párrafo anterior.

La invención proporciona también un aparato adaptado para su empleo en la separación de trióxido de arsénico de un gas, que comprende medios para absorber el trióxido de arsénico en ácido sulfúrico caliente, medios para poner en contacto directamente con hielo la disolución procedente de los medios de absorción, para enfriar y diluir la disolución para precipitar así trióxido de arsénico, y medios para separar el trióxido de arsénico de sus aguas madres.

35-058



La invención también proporciona una instalación para obtener ácido sulfúrico, que comprende un horno de tostación adaptado para su empleo en la tostación de piritas arsenicales, un precipitador electrostático de polvo
5 dispuesto para separar el polvo del gas procedente del horno, medios para absorber en ácido sulfúrico caliente el trióxido de arsénico que hay en el gas procedente del precipitador, un dispositivo de pulverización adaptado para pulverizar directamente sobre hielo la disolución pro-
10 cedente de los medios de absorción, para enfriar y diluir la disolución y para precipitar así el trióxido de arsénico, medios para separar el trióxido de arsénico de sus aguas madres, un precipitador electrostático de niebla de ácido dispuesto para separar la niebla de ácido sulfúrico
15 del gas procedente de los medios de absorción, y un aparato de contacto adaptado para su empleo en la conversión catalítica de SO_2 en SO_3 en el gas procedente del precipitador de niebla, y en la absorción de SO_3 para formar ácido sulfúrico.

20 A continuación se da una descripción, que ha de estudiarse con referencia al dibujo, de una instalación para obtener ácido sulfúrico que realiza la invención, y de un método de separar el trióxido de arsénico, que realiza la invención. Esta descripción se da solamente como ejem-
25 plo de la invención, y no como limitación de la misma. El dibujo muestra un diagrama de flujo de la instalación que realiza la invención.

La instalación trabaja sustancialmente bajo presión atmosférica, y comprende un horno de tostación (que
30 no se muestra) en el que se tuestan las piritas arsenicales

321258

-7 FEB



durante el funcionamiento de la instalación, para producir un gas que contiene SO_2 y As_2O_3 . La instalación comprende también un aparato adaptado para su empleo en la separación de trióxido de arsénico del gas procedente del horno, y un
5 aparato de contacto (que no se muestra) adaptado para su empleo en la conversión catalítica de SO_2 en SO_3 en el gas procedente del aparato de separación, y en la absorción del SO_3 para formar ácido sulfúrico.

La instalación comprende un precipitador elec-
10 trostático de polvo 12, una torre de humidificación 14, una segunda torre de humidificación 16, un precipitador electrostático 18 de niebla de ácido, un refrigerante 20 y un segundo precipitador electrostático 22 de niebla de ácido.

Durante el funcionamiento de la instalación, el
15 gas procedente del horno de tostación y que comprende aproximadamente 13% de SO_2 y 0.1% de As_2O_3 pasa a lo largo de una conducción 24 hasta el precipitador 12, en el que el polvo se separa del gas. El gas pasa después a través de una conducción 26 hasta la torre de humidificación 14, en la que
20 se separa del gas el trióxido de arsénico por absorción en ácido sulfúrico de 60° Baumé, a una temperatura media del ácido de aproximadamente 110°C; el gas entra en la torre 14 a una temperatura de aproximadamente 375°C, y sale a una temperatura de aproximadamente 110°C. De la torre 14 el gas
25 pasa a través de una conducción 28 a la segunda torre 16, en la que se separa más trióxido de arsénico por absorción en ácido sulfúrico diluido a una temperatura media del ácido de aproximadamente 60°C. El gas atraviesa después una conducción 30, el precipitador de niebla 18, una conducción
30 32, el refrigerante 20, una conducción 34 y el segundo pre-

381258

57F



precipitador de niebla 22. En los precipitadores 18 y 22 se separa del gas la niebla de ácido sulfúrico. Del precipitador 22, el gas pasa a lo largo de la conducción 36 al aparato de contacto.

5 El ácido separado en los precipitadores 18 y 22 se hace volver a la torre 16 a través de las conducciones 38 y 40, y el ácido condensado en el refrigerante 20 se hace volver a la torre 16 a lo largo de una conducción 42. El ácido que sale de la torre 16 se hace volver a la torre 10 14 a través de una conducción 44.

La instalación comprende también un refrigerante 54, una tolva de descarga 56, un cristalizador con agitación 58, un depósito de sedimentación 60, un centrifugador continuo 62, un filtro 64 y un depósito de recogida 65. El 15 recipiente 56 desemboca en una parte superior del cristalizador 58.

En el funcionamiento de la instalación, el ácido concentrado de nueva aportación producido en el aparato de contacto entra en las torres 14 y 16 a través de las con- 20 ducciones 46 y 48, y, a través de las conducciones 50 y 52, entra agua a las torres 14 y 16. La disolución de trióxido de arsénico en ácido sulfúrico, que sale de la torre 14 a una temperatura de aproximadamente 130°C, pasa a través de una conducción 66 del refrigerante 54, donde la disolución 25 se enfría hasta aproximadamente 90°C; la disolución sale del refrigerante 54 a lo largo de una conducción 68, y parte de la disolución procedente de la conducción 68 pasa al recipiente 56, en el que se pone directamente en contacto con el hielo, pulverizándose la disolución sobre el hielo 30 por medio de un dispositivo de pulverización (que no se



muestra); la mayor parte de la disolución que sale del refrigerante 54 se hace volver a la torre 14, desde la conducción 68, a través de una conducción 90. La disolución procedente del recipiente 56, juntamente con el hielo, pasa después al cristizador 58, en el que funde el hielo, para diluir el ácido hasta una concentración de aproximadamente 48^a Baumé, y enfriarlo simultáneamente hasta una temperatura de aproximadamente 65°C para precipitar así el trióxido de arsénico.

Después de la precipitación, el trióxido de arsénico se separa de sus aguas madres. Desde el cristizador 58, el ácido y el trióxido de arsénico precipitado pasan, a través de una conducción 72, al sedimentador 60, en el que tiene lugar cierta separación de líquido y sólido. Suponemos que en el sedimentador 60 se forman más cristales y aumentan de tamaño los cristales ya formados. La conducción 72 proviene de la parte superior del cristizador 58, y hay provisto un tabique separador 70 en el cristizador 58 para restringir el rebose del hielo a la conducción 72. Los sólidos húmedos procedentes del sedimentador 60 atraviesan una conducción 74 hasta el centrifugador 62 en el que se separa una cantidad adicional de líquido. Los sólidos pasan después, a través de una conducción 76, al filtro 64 en el que tiene lugar la separación final. El producto de trióxido de arsénico separado sale del filtro 64 a través de una conducción 88. El ácido separado en el depósito de sedimentación 60, el centrifugador 62 y el filtro 64 pasa, a través de las conducciones 78, 80 y 82, al depósito 65, desde el que parte del ácido se hace volver a la torre 14 a través de una conducción 84, y parte al horno

32-156



de tostación a través de una conducción 86.

La instalación comprende también un machacador de hielo 94. Durante el funcionamiento del aparato se fabrica hielo machacado en el machacador 94, y atraviesa una
5 conducción 98 hasta el recipiente 56.

Creemos que el método que pone en práctica la invención proporciona una alta velocidad de precipitación, y que también se hacen mínimos los problemas causados por la precipitación, que tiene lugar en el equipo de intercambio
10 indirecto de calor.

En ciertas circunstancias puede ser deseable prescindir del refrigerante 54, permaneciendo inalterado el resto del aparato; es éste el caso, por ejemplo, cuando hay probabilidad de que tenga lugar la precipitación de trióxido de arsénico en el refrigerante 54.
15

En este caso la disolución pasa directamente desde la torre 14 al recipiente 56, y la absorción del trióxido de arsénico se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura del ácido de entre 130°C y 170°C.

En el funcionamiento de la instalación, cuando se prescinde del refrigerante 54, la temperatura media del ácido en la torre 14 es, por ejemplo, de aproximadamente 150°C, y el gas sale de la torre a aproximadamente 150°C. La disolución que sale de la torre contiene aproximadamente 85 g/litro de As_2O_3 , que creemos que corresponde a la saturación
25 a 140°C, y esta disolución se diluye en el cristalizador 58, por medio del hielo, hasta una concentración del ácido de aproximadamente 40° Baumé, enfriándose hasta una temperatura de aproximadamente 65°C. Se observará que la disolución
30 se diluye en el cristalizador 58 hasta una concentración de



ácido inferior a la correspondiente a la solubilidad mínima del trióxido de arsénico, y se deducirá que la solubilidad también depende de la temperatura, y que una dilución menor daría como resultado una temperatura más elevada en el cristalizador 58.

De aquí se deduce que, prescindiendo del refrigerante 54 y bajo las condiciones consiguientes que se han descrito anteriormente, puede obtenerse una separación relativamente alta de trióxido de arsénico con un requerimiento de hielo relativamente bajo.

Ejemplo I

Se absorbió trióxido de arsénico en ácido sulfúrico de una concentración de 60° Baumé a 90°C. El contenido de trióxido de arsénico de la disolución resultante era de 25'2 gramos por litro. Se añadió hielo suficiente para diluir la disolución hasta una concentración de aproximadamente 48° Baumé descendiendo la temperatura del ácido hasta aproximadamente 70°C. Este procedimiento se repitió después sustancialmente, excepto en el hecho de que la disolución se añadió al hielo. La Tabla indica las velocidades relativas de precipitación del trióxido de arsénico.

321256

7 FEB



Tiempo (Horas)	Total de g/l de As_2O_3 precipitados	
	Solución al hielo	Hielo a la solución
0,25	6,3	4,2
0,5	7,3	4,9
1	8,8	6,2
2	10,8	8,9
3	11,9	10,8
4	12,5	11,9
5	12,8	12,3

Ejemplo II

Se absorbió trióxido de arsénico en ácido sulfúrico de una concentración de 60° Baumé a 140°C. El contenido en trióxido de arsénico de la disolución resultante era de 84,9 gramos por litro. La disolución se añadió a una cantidad de hielo suficiente para diluir la disolución hasta una concentración de 42,5° Baumé, descendiendo la temperatura de la disolución hasta aproximadamente 65°C. La Tabla indica la velocidad de precipitación del trióxido de arsénico.

Tiempo (min.)	Total de g/l de As_2O_3 precipitados
5	57,2
10	61,5
30	61,6

3 7 FEB



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, con fecha 30 de Diciembre de 1964, bajo el nº 52803/64 y con fecha 27 de marzo de 1965 bajo el nº 13114/65, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un método de separación de trióxido de arsénico de un gas, que comprende las operaciones de absorber trióxido de arsénico en ácido sulfúrico caliente de una concentración de aproximadamente 60º Baumé, enfriar y simultáneamente diluir la solución de la operación de absorción para dar trióxido de arsénico precipitado y separar trióxido de arsénico precipitado de sus aguas madres.

2.- Un método de separación de trióxido de arsénico de un gas, que comprende las operaciones de absorber trióxido de arsénico en ácido sulfúrico caliente de una concentración de aproximadamente 60º Baumé, diluir y enfriar la solución de la operación de absorción para precipitar trióxido de arsénico, llevándose a cabo el en-

32-1556

-755



friamiento por contacto directo con un medio refrigerante, y separar trióxido de arsénico precipitado de sus aguas madres.

3.- Un método de separación de trióxido de arsénico de un gas, que comprende las operaciones de absorber trióxido de arsénico en ácido sulfúrico caliente de una concentración de aproximadamente 60° Baumé, poner en contacto la solución de la operación de absorción directamente con hielo para enfriar y simultáneamente diluir la solución para precipitar así trióxido de arsénico, y separar trióxido de arsénico de sus aguas madres.

4.- El método de la reivindicación 3, en el que se añade la solución al hielo.

5.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el gas se deriva de la tostación de piritas arsenicales.

6.- El método de la reivindicación 5, en el que el gas contiene entre 0 y 3% de As_2O_3 y entre 6% y 14% de SO_2 .

7.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la absorción se lleva a cabo a una temperatura del ácido entre 85°C y 195°C y la solución se enfría hasta una temperatura no mayor que 80°C y se diluye hasta una concentración entre 30° y 55° Baumé.

8.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de trióxido de arsénico absorbido es tal que la solución estaría saturada a una temperatura entre 5° y 60°C por debajo de la temperatura del ácido a la cual se lleva a cabo la absorción.



9.- El método de las reivindicaciones 1 ó 3, en el que la solución pasa directamente desde la operación de absorción a la operación de enfriamiento y dilución simultánea sin ninguna operación de enfriamiento intermedia.

5 10.- El método de la reivindicación 9, en el que la absorción se lleva a cabo a una temperatura del ácido entre 130°C y 170°C.

10 11.- Un procedimiento de producción de ácido sulfúrico a partir de piritas arsenicales, que comprende las operaciones de tostar las piritas para producir un gas que contiene SO_2 y As_2O_3 , separar As_2O_3 del gas procedente de la operación de tostación por un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y hacer pasar el gas procedente de la operación de separación a un aparato de contacto adaptado para su uso en la conversión catalítica de SO_2 en SO_3 y en la absorción de SO_3 para formar ácido sulfúrico.

15 20 25 30 12.- Un procedimiento de producción de ácido sulfúrico a partir de piritas arsenicales, que comprende las operaciones de tostar las piritas para producir un gas que contiene entre 6% y 14% de SO_2 y entre 0 y 3% de As_2O_3 , absorber trióxido de arsénico en el gas procedente de la operación de tostación en ácidos sulfúrico de una concentración de aproximadamente 60° Baumé a una temperatura media del ácido entre 85°C y 195°C, pulverizar la solución procedente de la operación de absorción directamente sobre el hielo para enfriar y diluir la solución hasta una temperatura no mayor que 80°C y una concentración entre 30° Baumé y 55° Baumé para precipitar así trióxido de arsénico, separar trióxido de arsénico de sus aguas madres y hacer pasar gas proce-

31-1-50



dente de la operación de absorción a un aparato de contacto adaptado para su uso en la conversión catalítica de SO_2 en SO_3 y en la absorción de SO_3 para formar ácido sulfúrico.

5 13.- Un método de separación de trióxido de arsénico de un gas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

10 La presente Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

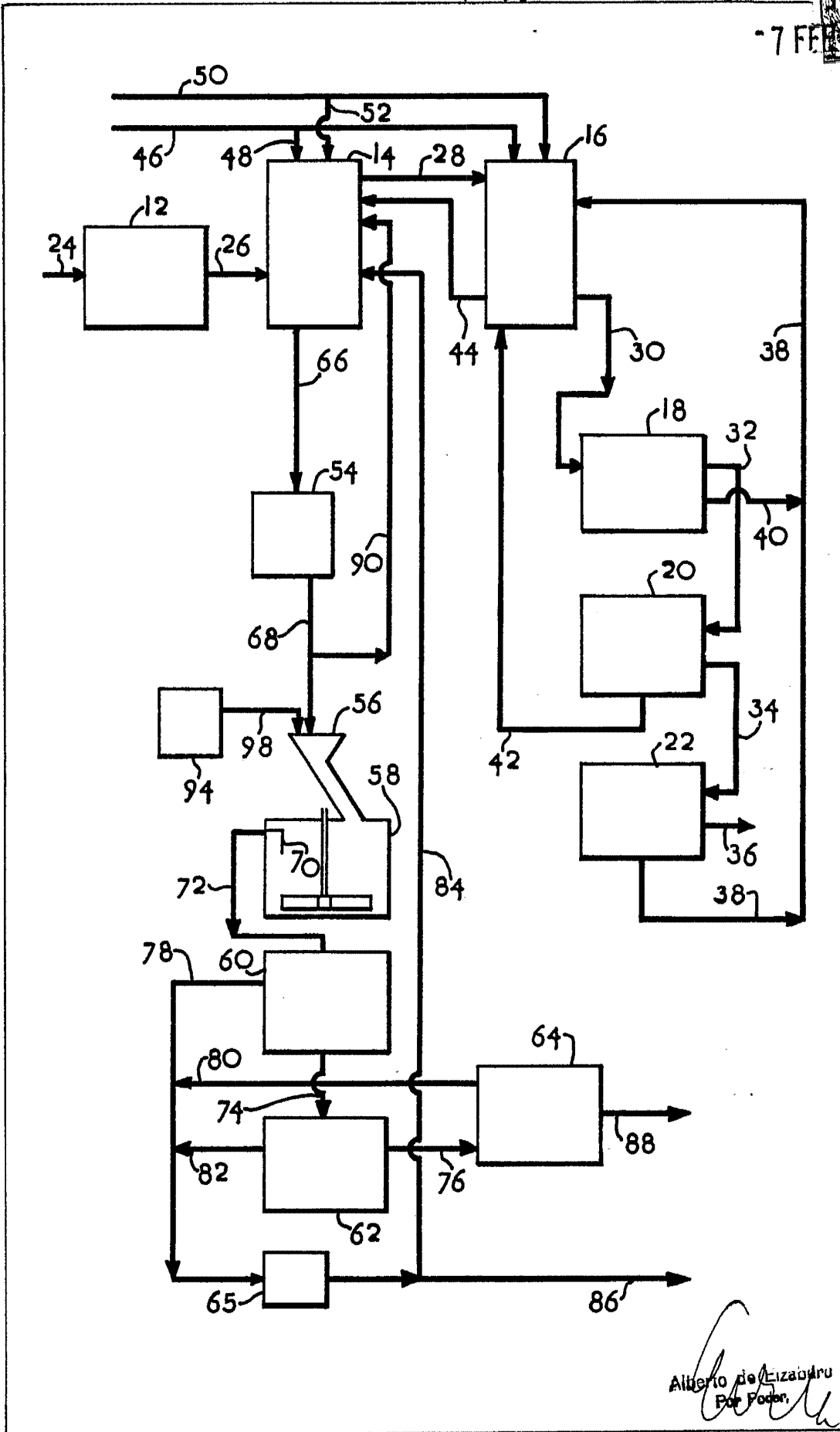
Madrid, 21 JUL 1966

P.A.
Albino de Elzaburu
P. Elzaburu

RM



-7 FEB



Alberto de Elizáurru
Por Fodor.